ガラスフレーク充填塗料の防食機構(II)

腐食性物質の透過抑制効果

多記 徹*・田辺弘往*・辻 敏幹*・篠原稔雄*

要　　旨

ガラスフレークを充填した不飽和ポリエステル樹脂塗料(以後フレークコートと称する)の塗膜中への腐食性物質の浸透性を、温度勾配浸セキ下での塗膜抵抗測定、重量法による吸水量測定、また XMA による各種腐食性液体に浸セキした塗膜中への腐食性イオンの浸透度測定によって評価した。

塗膜抵抗の測定結果から、従来の重防食塗料(エポキシ樹脂塗料等)に比べて抵抗の低下の速度が遅く、また抵抗が平衡に達した時点においても高い抵抗値を保持していることがわかった。

XMA による分析の結果、 Cl^- (中性環境)および SO_4^{2-} は、3年間の浸セキ試験の後ほとんどフレークコート塗膜中には浸透していないことがわかった。

以上のことから、フレークコート塗膜中にも水は浸透するが、その速度は遅く、また、水の浸透が平衡に達した後もなおフクレの発生が抑制されることがわかった。

1. 緒　　言

近年、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等に、直径 100~150 μm 、厚さ数 μm 程度のガラスフレークを混入した塗料が市場に現われ、石油タンク底板の防食システムとして、急速にその需要を伸ばしつつある。

従来の、いわゆるフレークライニングとの相違点は、フレークライニングは直径数 mm 程度の大きなガラスフレークを使用しているため、ローラー、スプレーなど、通常の塗料の塗装法が適用できず、コテ塗りによらざるを得ないが、ここでいうガラスフレーク入りの塗料(フレークコート)は、ローラー、スプレーなど、従来の塗料と同様に塗装できるという特長を有している。このた

め、石油タンクなど、大型鋼構造物への施工が可能となり、そのことにより、フレークコートの用途が飛躍的に拡大したものと思われる。

フレークコートの防食機構としては、鱗片状のガラスフレークが素地面に対して平行に配列することにより、腐食性物質の透過を抑制するといわれており、Devuluy¹⁾は、不飽和ポリエステル樹脂に、径を変えたガラスフレークを充填した膜の水蒸気透過性を調べ、径が 200 μm 程度以上あれば、水蒸気の透過は非常に小さな値に抑えられ、それよりガラスフレークの径が大きくなっても、ほとんど差がないことを報告している。

筆者らは前報²⁾でガラスフレークの充填が塗膜物性の向上に大きく寄与していることを確認した。また、イオン透過の抑制効果についても、一部検討を行なった。

ガラスフレークによる塗膜の補強効果については、坪田、植木³⁾が本誌の最近号でさらにくわしく検討している。

本報では、種々の腐食環境下で浸セキした塗膜中への水、腐食性イオンの浸透を、インピーダンス測定、吸水量測定、また X 線マイクロアナライザー(XMA)によるイオンの浸透度測定などによって検討した。

昭和 57. 5. 31 受理

Anti-Corrosive Mechanism of Glass Flake Filled Coating (II)

Preventive Effects for Penetration of Corrosive Substances

Tohru TAKI, Hiroyuki TANABE, Toshimoto TSUJI and Toshio SHINOHARA

* 大日本塗料(株)製品開発センター

横浜市鶴見区大東町 12-1 (〒230)

2. 実験方法

2.1 試験片調製

実験に供する塗料は、表-1 に示す比率で不飽和ポリエステル樹脂(市販品), 着色顔料, 添加剤を三本ロールミルで $20\text{ }\mu\text{m}$ (ツブ, A法) 程度に練合し, スターラーによりガラスフレークを混合して調製した。このようにして得られた塗料(フレークコート)主剤 100 重量部に対して, メチルエチルケトンパーオキシドのジメチルフタレート溶液(市販品)1.0 重量部を添加して, よくかきまぜた後, JIS G 3141 サンドブラスト処理鋼板 ($1.6 \times 70 \times 70\text{ mm}$) の両面にエアスプレーで所定の膜厚となるように塗布し, エッジも同じ塗料でシールした。ただし, ライニングテスターで試験する試験片は片面のみ塗装した。吸水量測定のための試験片は 20°C で 14 日間乾燥後試験を行ない, その他については 20°C で 7 日間乾燥後試験を行なった。またライニングテスターで試験する試験片については, 60°C の温水で試験をするため, アフターキュアーの影響で, インピーダンスの経時変化の傾向が不明確となったため, 20°C で 4 日間乾燥後, 80°C で 3 時間促進乾燥を行ない, 20°C で 1 日放置後試験を行なった。

比較として, 従来のエポキシ樹脂塗料, タールエポキシ塗料を用い, 同様の方法で塗布, 乾燥して試験に供した。

写真-1 にスプレー塗装によって得られたフレークコート塗膜断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。塗膜中に白い線となって観察されるのがガラスフレークである。

2.2 浸セキ試験条件

2.2.1 20°C における浸セキ試験

浸セキ液: 3% 食塩水, 10% 硫酸, 20% 塩酸, 脱イオン水 (25°C), 海水 (常温)

2.2.2 ライニングテスターによる浸セキ試験

浸セキ液: 3% 食塩水

温度勾配: 液温 60°C , 試験片裏面の鋼板の表面温度 50°C

Table 1. Paint formulation

Constituent	Parts by weight
Unsaturated polyester resin	72.7
Pigments	1.7
Additives	4.5
Glass flakes	21.1
Total	100.0

Photo. 1. A scanning electron microscopic picture of film section of Flake Coat

Fig. 1. Lining tester

2.3 評価試験方法

2.3.1 塗膜のインピーダンス測定

a. 20°C における浸セキ試験

3% 食塩水, 10% 硫酸, 20% 塩酸にそれぞれ一定期間浸セキし, 浸セキ液より取り出した試験片を水洗し, 水分をよく拭き取った後, 3% の食塩と 6% のカルボキシメチルセルロースよりなる水溶液にて, $5 \times 5\text{ cm}$ のアルミ箔を貼付し, 10 分後に測定を行なった。

b. ライニングテスターによる浸セキ試験

試験片をセルに取付け, あらかじめ加温し, セルに入れた時 60°C になるように調整した 3% 食塩水を入れてただちに測定を開始した。以後の測定も液温を 60°C に保って行なった。(図-1 に概略図を示す)

なおインピーダンスの測定には三田無線研究所(株)製の交流ブリッジ (C-1 M 型 $\tan \delta$ テスター) を用い, 周波数 1 kHz で測定を行なった。

2.3.2 腐食性イオンの浸透度測定

3% 食塩水 (20°C), 10% 硫酸 (20°C), 20% 塩酸 (20°C)

°C), 海水に浸セキした試験片, およびライニングテスター (3% 食塩水, 60°C) で試験した試験片について, 塗膜断面を XMA によって分析した。

使用機種は島津-ARL エレクトロンマイクロプローブ X線マイクロアナライザー EMX-2A である。

2.3.3 塗膜の吸水量測定

試験片を脱イオン水 (25°C) に浸セキし, 取出して素早く水分を拭き取り, 直示天秤 (Mettler H 315) を用いて重量を測定した。

3. 結果と考察

図-2 に示すように, フレックコート, エポキシ樹脂塗料共に, 60°C, 3% 食塩水浸セキ (ライニングテスタ

Fig. 2. Change in the film resistance with time (60°C, 3 wt% NaCl, Lining tester, Area: 12.6 cm²)

ー使用)において, 浸セキ直後から 50 分後位まで塗膜の抵抗値は急激に低下した。この低下率をエポキシ樹脂塗料とフレックコートと比較すると, エポキシ樹脂塗料の方は急激に低下して平衡に近い状態になり, フレックコートの方は徐々に低下して, はっきりした平衡点は認められなかった。さらに長時間の傾向を見ると, 図-3 に示すように, エポキシ樹脂塗料では, 急激な塗膜抵抗の低下に続いて比較的緩やかな低下が続いた後, 10³ 分 (約 17 時間) 付近で平衡に達した。また, 70 日後 (約 10⁵ 分) に塗膜を観察したところ, フクレが発生していた。フレックコートでは比較的緩やかな抵抗の低下が続いた後, 10⁵ 分 (約 70 日) 付近で平衡に達した。また, 200 日後 (約 3×10⁵ 分) に塗膜を観察したところ, フクレなどの異状は認められなかった。平衡時の塗膜抵抗を比較しても, フレックコートの方がエポキシ樹脂塗料より

Fig. 3. Change in the film resistance with time (60°C, 3 wt% NaCl soln., Lining tester, Area: 12.6 cm²)

Fig. 4. Change in the film resistance with time (60°C, 3 wt% NaCl soln., Lining tester, Area: 12.6 cm²)

Fig. 5. Water absorption of the paint films (25°C Pure water, Area: 210cm²)

数倍高い値を維持していた。

また、フレークコート塗膜の膜厚と抵抗の関係を見ると、図-4 に示すように、250 μm, 500 μm では浸セキ直後から抵抗低下の傾向が見られるのに対し、800 μm の膜厚では 300 分後まで抵抗の低下は見られず、500~800 μm の間で膜厚の影響が大きく現われた。

重量測定により得られた塗膜の吸水量を比較すると、図-5 に示すように、エポキシ樹脂塗料の吸水速度はフレークコートに比べて非常に速く、図-2 に示す塗膜抵抗の低下とよく対応する傾向が認められた。

3% 食塩水 (20°C) に 3 年間浸セキしたフレークコート、タールエポキシ塗料、エポキシ樹脂塗料の塗膜抵抗の経時変化を見ると、図-6 に示すようにフレークコートは 3 年後も高い塗膜抵抗を保持しているが、エポキシ樹脂塗料は抵抗の低下が大きかった。また、エポキシ樹脂塗料、タールエポキシ塗料共に、3 年後の観察では塗膜にフクレが発生していたが、フレークコートは 5 年後の観察でも塗膜に異状は認められなかった。

10% 硫酸 (20°C) に浸セキした塗膜の抵抗は、図-7 に示すように、フレークコートでは約 200 日間にわたってほとんど低下が認められず、エポキシ樹脂塗料では 140 日後から低下率が大きくなっており、何らかの塗膜の劣化が起きていると考えられる。また、タールエポキシ塗料は 22 日後に塗膜にフクレが発生していたが、フレークコートは 3 年後も塗膜に異状は認められなかった。

20% 塩酸 (20°C) に浸セキした塗膜の抵抗の経時変化を図-8 に示す。フレークコートは浸セキ期間中高い塗膜抵抗を維持していたが、エポキシ樹脂塗料は 100 日後に観察したところ、塗膜が素地よりハク離していた。また、タールエポキシ塗料は 100 日後の観察で液が暗褐色に着色し、塗膜成分の溶出が認められた。フレークコー

Fig. 6. Change in the film resistance with time dipping in 3 wt% NaCl soln. at 20°C (Area: 25 cm², Thickness: 500 μm)

Fig. 7. Change in the film resistance with time dipping in 10 wt% H₂SO₄ soln. at 20°C (Area: 25 cm², Thickness: 500 μm)

トは 3 年後も塗膜に異状は認められなかった。

3% 食塩水 (20°C) に 3 年間浸セキした塗膜中への Cl⁻ の浸透を XMA を用いて調べた結果は、図-9 に示すように、フレークコート塗膜中への Cl⁻ の浸透はほと

Fig. 8. Change in the film resistance with time dipping in 20 wt% HCl soln. at 20°C (Area: 25 cm², Thickness: 500 μm)

Fig. 9. Depth of penetration of Cl⁻ ions into the paint films after 3 years' immersion test

んど認められなかったが、エポキシ樹脂塗料では塗膜表面から 200 μm の深さにわたって Cl⁻ の浸透が認められた。

10% 硫酸 (20°C) に 3 年間浸セキした塗膜中への SO₄²⁻ の浸透を同様に調べた結果を図-10 に示す。

タールエポキシ塗料は、浸セキ液に着色が見られ、酸によって塗膜劣化が起り、SO₄²⁻ が浸透していったと考えられ、塗膜表面から約 450 μm の深さにわたって濃度の高い S の分布が見られた。

20% 塩酸 (20°C) に 3 年間浸セキした塗膜中への Cl⁻ の浸透を同様に調べた結果を図-11 に示す。

タールエポキシ塗料は塗膜表面から 400 μm の深さまで Cl⁻ の浸透が認められ、浸セキ液が暗褐色に着色していることから、塗膜の劣化が起り、劣化部分から Cl⁻

Fig. 10. Depth of penetration of SO₄²⁻ ions into the paint films after 3 years' immersion test

Fig. 11. Depth of penetration of Cl⁻ ions into the paint films after 3 years' immersion test

Fig. 12. Depth of penetration of Cl⁻ ions into the paint film after 140 days' immersion test using Lining tester

が浸透したものと考えられる。

また、この条件下ではフレークコートも塗膜表面から約 200 μm の深さまでわずかに Cl⁻ の浸透が認められた。

ただしタールエポキシ塗料に比べると浸透量はきわめ

Fig. 13. Depth of penetration of Cl^- ions into the paint film after 2.5 years' immersion test in sea water

て少なかった。

図-12 に、ライニングテスターにより、3% 食塩水 (60°C) に 140 日間浸セキしたフレークコート塗膜中へ

の Cl^- の浸透を示す。図からわかるように、 Cl^- の浸透はほとんど認められず、ごく表面層にとどまっていた。

図-13 に海中に 2.5 年間浸セキしたフレークコート塗膜中への Cl^- の浸透を示す。この条件下でも Cl^- はほとんど塗膜中へ浸透していないことがわかった。

4. 結 言

以上述べてきたように、 Cl^- 、 SO_4^{2-} などの腐食性イオンは、フレークコート塗膜中には非常に浸透しにくいことがわかった。また、塗膜抵抗、吸水量のデータから、水の浸透については、エポキシ樹脂塗料に比べるとかなり低いレベルに抑えられてはいるが、フレークコートに対してもある程度浸透することがわかった。また、塗膜中への水の浸透が平衡に達した後もなお、フレークコートはフクレが発生しにくいことがわかった。

(1981 年度色材研究発表会で一部発表)

文 献

- 1) R. P. Devoluy : *Mater. Perform.*, 13 [10], 11 (1974)
- 2) 古谷昭夫, 篠原稔雄, 多記 徹, 山田正治 : 色材, 52 [10], 553 (1979)
- 3) 坪田 実, 植木憲二 : 色材, 55 [2], 69 (1982)

色 材 協 会 誌 Vol. 56 No. 2 (予告)

報 文

- 鎖停止型アルキド, メラミン樹脂塗膜の力学的性質……………東洋インキ製造(株) 桐生 春雄 他
 金属酸化物を核とする有機顔料の製造——エステル化したシリカおよび
 酸化チタンを核とする赤色および黄色顔料の製造……………近畿大学 伊藤 征司郎
 ポリマーエマルジョンの放射線加工(Ⅲ)
 ——橋かけの機構と促進法——……………日本原子力研究所 幕内 恵三 他

テーマ資料/色材と情報

情報解析の基礎技術

- 新聞情報の活用を中心として——……………インフォマテックリサーチ 竹谷 一郎

- 塗料, 塗装関係の DIN ハンドブック……………日本油脂(株) 太田 恵三
 無機顔料研究の基本的な情報……………東京理科大学 小石 真純

顔料講座(第9講)

- ゴム・プラスチック用顔料……………住化カラー(株) 浜平 英三